

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-270273
 (43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/60(21)Application number : 08-326447
 (22)Date of filing : 06.12.1996(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
 (72)Inventor : DENISU JII FUOTOO

(30)Priority

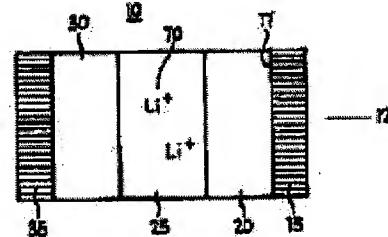
Priority number : 95 569668 Priority date : 08.12.1995 Priority country : US

(54) POLYSULFIDE, CARBON ELECTRODE MATERIAL, AND ASSOCIATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode material with high reversibility, high electronic conductivity, low solubility to an electrolyte, and high capacity by effectively associating polysulfide with an anode, and increasing the reversible capacity of a secondary battery to the specified value or higher.

SOLUTION: An electrolytic cell 10 constituting a rechargeable lithium battery consists of a current collector 35 made of nickel or the like, an anode 11 comprising an active material of a lithium compound or lithium alloy, a current collector 15 made of aluminum or the like, a cathode 12 containing an active material 20, and a liquid electrolyte 25 prepared by dissolving 1M LiClO₄ in propylene carbonate. The active material 20 contains polysulfide which effectively associates with an electron activation means giving electronic conductivity such as flake graphite for example, and the reversible capacity of the secondary cell is increased to 200mAh/g or more. This combination prevents the solubility of polysulfide to the electrolyte.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-270273

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl.^o
H 01 M 10/40
4/60

識別記号 庁内整理番号

F I
H 01 M 10/40
4/60

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L 外国語出願 (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平8-326447
(22)出願日 平成8年(1996)12月6日
(31)優先権主張番号 08/569668
(32)優先日 1995年12月8日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 デニス ジー フォート
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
01720 アクトン アーリングトンストリ
ート 359
(74)代理人 弁理士 長谷川 嘉司

(54)【発明の名称】ポリスルフィドおよび炭素電極材料並びに関連方法

(57)【要約】

【課題】陰極と会合されたポリスルフィド化合物を有する例えば再充電可能リチウム電池の如き電解セルは少なくとも200mAh/gの可逆セル容量を与える。電子的に導電性であり且つ液体電解質中に不溶性であるポリスルフィド化合物を含有する電解セルの製作。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一液体電解質、
 ー第一または第二電極の一方が陰極である第一電極および第二電極、
 ー二次電池の可逆容量を 200 mA h/g 以上に増加させるための手段であつて、
 ー陰極と効果的に会合しているポリスルフィド、
 ーポリスルフィドが電解質中に可溶性となるのを防止するための手段、
 ーポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段、および
 ー1つ以上のポリスルフィド結合を破壊して液体電解質中の特定イオンを可逆的に吸引するための手段を含む手段からなる二次セル。

【請求項 2】 ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段が電子的に導電性であり且つ液体電解質に関して不溶性であるポリスルフィドおよび陰極と会合する材料を含む、請求項 1 に記載の電解セル。

【請求項 3】 ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための材料が炭素を含む、請求項 2 に記載の電解セル。

【請求項 4】 ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための材料が金を含む、請求項 2 に記載の電解セル。

【請求項 5】 ポリスルフィドの溶解を防止するための手段がポリスルフィドおよび陰極と会合されておりそして電子的に導電性であり且つ液体電解質に関して不溶性である材料を含む、請求項 1 に記載の電解セル。

【請求項 6】 1つ以上のポリスルフィド結合を破壊するための手段が液体電解質中の特定イオンを含む、請求項 1 に記載の電解セル。

【請求項 7】 特定イオンがリチウムイオンを含む、請求項 6 に記載の電解セル。

【請求項 8】 可逆容量増加手段が 135 g 以下の当量を有する、請求項 1 に記載の電解セル。

【請求項 9】 一液体電解質、
 ー第一または第二電極の一方が陰極である、第一電極および第二電極、

ー二次電池の可逆容量を 200 mA h/g 以上に増加させるための手段であつて、

ー陰極と効果的に会合されているポリスルフィド、
 ーポリスルフィドが電解質中に可溶性となるのを防止するための手段、

ーポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段を含む該増加手段からなる二次セル。

【請求項 10】 可逆容量を増加させるための手段が1つ以上のポリスルフィド結合を破壊して液体電解質中の特定イオンを可逆的に吸引するための手段をさらに含む、請求項 9 に記載の電解セル。

【請求項 11】 ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段が電子的に導電性であり且つ液体電解質に関して不溶性であるポリスルフィドおよび陰極と会合されている材料を含む、請求項 9 に記載の電解セル。

【請求項 12】 ポリスルフィドの溶解を防止するための手段がポリスルフィドに付与されており且つ陰極と効果的に会合しておりそして電子的に導電性であり且つ液体電解質に関して不溶性である材料を含む、請求項 9 に記載の電解セル。

【請求項 13】 可逆容量増加手段が 135 g 以下の当量を有する、請求項 9 に記載の電解セル。

【請求項 14】 ーポリスルフィドを陰極と会合させ、ーポリスルフィドが電解質中に可溶性になるのを防止し、

ーポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化し、そして

ー1つ以上のポリスルフィド結合を破壊して電解質中の特定イオンを可逆的に吸引する段階を含む、第一および第二電極の一方が陰極である第一電極および第二電極並びに液体電解質を有する二次セルの電解方法。

【請求項 15】 ポリスルフィドを陰極と会合させる段階がさらにポリスルフィドを陰極と効果的に会合させる材料の層に連結する段階も含む、請求項 14 に記載の電解方法。

【請求項 16】 ポリスルフィドが液体電解質中に不溶性になるのを防止する段階がポリスルフィドを陰極と効果的に会合される材料の層に連結する段階をさらに含む、請求項 14 に記載の電解方法。

【請求項 17】 ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化する段階がポリスルフィドを陰極と効果的に会合される材料の層に連結する段階をさらに含み、ここで材料の層は電子的に導電性である請求項 14 に記載の電解方法。

【請求項 18】 1つ以上のポリスルフィド結合を破壊する段階が、液体電解質と会合する特定イオンがポリスルフィドと接触してポリスルフィド結合を減少することを可能にする段階をさらに含む、請求項 14 に記載の電解方法。

【請求項 19】 電解プロセスが周囲温度において行われる、請求項 14 に記載の電解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般的には二次セル、そしてより特に陰極活性材料が電子的に活性化されたポリスルフィドからなり 200 mA h/g 以上の可逆容量を有する電解セルを生ずるような電解セル、およびそれに関連する電解方法に関する。

【0002】

【従来技術】再充電可能なすなわち二次セルは当技術に

において長年にわたり既知である。さらに、金属イオンを可逆的に吸引または挿入することができるポリスルフィドを含有する活性材料を有する陰極で構成された二次セルも同様に当技術で既知である。

【0003】再充電可能電池に関連する問題は低い比容量を有する電解セルを生ずる陽性電極に会合されている特定金属イオンを可逆的に吸引するための陰極の能力の経時的減少である。既知の陽性電極化合物である硫黄は、陰性電極としてリチウムまたはナトリウムを用いる電池中に組み込まれる時には、高いエネルギー密度を与えるであろう。しかしながら、元素状硫黄は非常に腐食性が大きくそして元素状硫黄を含む二次セルは一般的に高温電池中でのみ良好に作動する。他方では、ポリスルフィド化合物は元素状硫黄よりはるかに腐食性が小さくそして液体または重合体電解質のいずれかとの組み合わせにおいてこれまでに周囲温度を設定して製造されて使用されている。しかしながら、ポリスルフィド化合物を使用する先行技術の二次セルは必要とされる非局在化π軌道を欠くため高い電子導電性を与える際に有効でない。さらに、そのようなポリスルフィド化合物は液体電解質中に可溶性である。

【0004】例えば、リー、メイリン等による「新規な固体レドックス重合電極：全固体状態、薄膜、再充電可能電池」(Novel Solid Redox Polymerization Electrodes: All-Solid-State, Thin-Film, Rechargeable Batteries J. Electrochim. Soc., 138巻, No. 7 1991年7月)はポリスルフィドを含有する陰極活性材料を開示している。リーの文献に開示された陰極活性材料は還元中に電子を交換し、それが次に陰極材料を陰極自身から除去して、電解質中に高度に可溶性である還元された陰極材料を生ずる。ある量の材料は酸化中に陰極において再固定するが、一部の量の材料は非可逆的に溶解する。各々連続的なセルサイクルが起き、非可逆的に溶解する材料の量は増加する。さらに、そのような陰極活性材料は 200 mA h/g より大きいエネルギー密度を生じることができずしかもそれら自身の内外で電子的に導電性でない。従って、それらは陽極および陰極の間でイオンを可逆的に前後に移す能力に欠ける。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ポリスルフィド重合体は劣悪な電子およびイオン伝導体であるため、電解セル中でポリスルフィドを使用するためには、電子的に導電性であるポリスルフィドと会合する第二の化合物を有することが有用であると見いだされた。さらに、この化合物は液体または重合体電解質中に不溶性でなければならないため、セルの可逆容量はサイクル寿命中は実質的に変化しないであろう。 200 mA h/g より大きい比容量を得るためにには、ポリスルフィド化合物の当量は 135 g/mol 未満でなくてはならない。一般的には、化合物の当量が増加するにつれて、セルの容量は減少する。

従って、例えばリーの文献に開示されたもののような先行技術の化合物はそれらの高い当量のために低いエネルギー密度を有する。

【0006】従って、本発明の目的は優れた可逆性、良好な電子導電性、および液体電解質中の低い溶解度を有する高容量(mA h/g)陰極材料を提供することである。本発明のこれらおよび他の目的はこの明細書、特許請求の範囲、および図面に照らして明らかになるであろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、液体電解質、第一または第二電極の一方が陰極である第一電極および第二電極、可逆容量増加手段を含む二次電池の可逆容量を 200 mA h/g 以上に増加させるための手段からなる二次セルに関する。可逆容量増加手段は、陰極と効果的に会合しているポリスルフィド、ポリスルフィドが電解質中に可溶性となるのを防止するための手段、ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段、および1つ以上のポリスルフィド結合を破壊して液体電解質中の特定イオンを可逆的に吸引するための手段を含む。

【0008】本発明の好適な態様では、ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための手段が、電子的に導電性であり且つ液体電解質に関して不溶性であるポリスルフィドおよび陰極と会合されている材料を含む。1つのそのような態様では、ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化するための材料が炭素または金を含むが、当技術の専門家が理解するであろうように他の簡便な材料も使用のために考えられる。

【0009】本発明の他の好適な態様では、ポリスルフィドが可溶性になるのを防止する手段は、電子的に導電性であり、液体電解質に対して不溶性であるポリスルフィドおよび陰極と会合する材料からなる。さらに一つ以上のポリスルフィド結合を破壊する手段は液体電解質中にリチウムイオンのような特定イオンを含んでもよい。

【0010】本発明はまた、第一または第二電極の一方が陰極である第一電極および第二電極、並びに液体電解質を有する二次セルのための電解方法も意図する。この電解方法はa) ポリスルフィドを陰極と会合させ、b) ポリスルフィドが電解質中に可溶性になるのを防止し、c) ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化し、そしてd) 1つ以上のポリスルフィド結合を破壊して電解質中の特定イオンを可逆的に吸引する段階を含む。

【0011】好適な態様では、ポリスルフィドを陰極と会合させる段階がさらにポリスルフィドを陰極と効果的に会合される材料の層に連結する段階も含む。他の好適な態様では、ポリスルフィドが電解質中に可溶性になるのを防止する段階がポリスルフィドを陰極と効果的に会合される材料の層に連結する段階をさらに含む。

【0012】さらに他の態様では、ポリスルフィドを電子的に導電性である状態に活性化する段階がポリスルフィドを陰極と効果的に会合させる材料の層に連結する段階をさらに含み、材料の層は電子的に導電性である。本方法は、ポリスルフィド結合の少なくとも1つを破壊する段階が液体電解質と会合している特定イオンがポリスルフィドと接触してポリスルフィド結合を減少させる段階を含むことも意図する。それはまた電解方法が周囲温度で行われることも意図する。

【0013】

【発明を実施するための形態】本発明は多種の形態の態様が可能であり、1つの特別な態様が図面に示されそして詳細に記載されているがこの開示は本発明の原則の例示と考えられそして説明されている態様に本発明を限定するものでないことを理解すべきである。好適な態様では再充填可能リチウム電池を構成できる電解セル10が、陰性電極側11、電解質25、および陽性電極側12を含んで、図1に示されている。陰性電極側11(一般的には陽極と称される)は、典型的にはニッケル、鉄、ステンレス鋼、および/または銅箔からなる集電装置35、並びに陰性電極活性材料30の本体を含む。好適な態様では、陰性電極活性材料30はリチウムの化合物または合金から構成される。

【0014】陽性電極側12(一般的に陰極と称される)は、典型的にはアルミニウム、ニッケル、鉄、および/またはステンレス鋼からなる集電装置15、陰極表面17、並びに陽性電極活性材料20の本体を含む。陽性電極活性材料20は一般的には陰性電極活性材料30と異なる。さらに、陽性電極活性材料20は二次セルの可逆容量を200mAh/g以上に増加させる手段も含む。陽性電極活性材料20は電子活性化手段45と効果的に会合しているポリスルフィド55(図2)から構成される。本発明の好適な態様では、電子活性化手段45は炭素、例えば薄片状グラファイトシート、を含むが、ポリスルフィド55を電子的に導電性である状態に活性化する他の材料、例えば金および他の炭素含有化合物、を使用することも考えられる。実際に、そのような電子的活性化手段(例えば薄片状グラファイト)はその構造全体にわたる非局在化π軌道の故に必要な電子的導電性を与える。理解できることだが、ポリスルフィド55(図2)は薄片状グラファイト45と共有結合されて、高い電子的導電性を有する化合物を与える。

【0015】一般的には、ポリスルフィド化合物の式はR-S-S-R

[式中、R基は、好適態様では、非局在化π軌道を有する薄片状グラファイトシートであり、そしてS基はスルフィドである]の形態である。この化合物中のポリスルフィドの含有量は200mAh/g以上の可逆容量を与えるのに十分なものでなければならない。200mAh/g以上の可逆容量を得るために化合物の当量が13

5g/mol以下でなければならないことは当技術の専門家に理解されるであろう。

【0016】ポリスルフィドが電解質中に可溶性になるのを防止する手段も、ポリスルフィドと結合された化合物である。しかしながら、ポリスルフィド化合物の不溶性を保つために、可溶性を防止する手段(薄片状グラファイト)を陰極に連結または固定すべきである。連結はポリスルフィドが電解質中に可溶性となるのを防止しそしてポリスルフィド化合物が電解質を越えて陽極に泳動するのを防止するために必要である。

【0017】1つ以上のポリスルフィド結合を破壊する手段は、好適な態様では、放電中にセルの中を移動する陽極と会合する特定のイオン(すなわち、リチウムイオン)である。リチウムイオンが陰極に向かって泳動するにつれて、それらはポリスルフィド結合を妨害しそして破壊する。ポリスルフィド結合が破壊されると、発生したスルフィド錯体とリチウムが可逆的に結合する。従つて、リチウムイオンが最初にポリスルフィドを2種の明らかなスルフィド錯体に還元し、そして次にスルフィド錯体と共有結合して薄片状グラファイトシートと連結した硫化リチウムを生成する。

【0018】操作においては、電解方法は陽極11、陰極12および液体電解質25を有する電解セル10(図1)内で起きる。最初に、1つ以上の硫黄または硫黄結合を含むポリスルフィドを、電極の活性材料20中に含まれるグラファイト45と会合させる。そのような会合が、電解質25中に可溶性になるのが効果的に防止されるポリスルフィドを生じるであろう。実際に、そのような不溶性は、電極の活性材料20中に含まれるグラファイト45と会合された材料、例えばグラファイトの薄片状シート、と共有結合されたポリスルフィドにより生ずる。また、薄片状グラファイトシートが電子的に導電性であるため、それはまたはスルフィドを電子的に導電性である状態に「活性化する」。

【0019】ポリスルフィドが1)陰極表面17と会合し、2)電解質25中に可溶性となるのが防止され、そして3)電子的に導電性である状態に活性化されると、電解セル10は操作の準備ができることになろう。電解セルの10(図3)の還元中に、特定の金属陽極11(一般的にはリチウム)と会合したイオン70は陰極12に向かって泳動する。リチウムイオンが陰極近くになるにつれて、それらはスルフィド錯体中の個々の硫黄原子に対する吸引性が付与され始まる。リチウムイオンが陰極に達しそしてポリスルフィド化合物と非常に近付くと、リチウムイオンが付与した吸引性はポリスルフィド結合を2つの明らかなスルフィド錯体に破壊するのに十分な強さとなるが、ここで、スルフィド錯体の各々は薄片状グラファイトシートとまだ結合されている。ポリスルフィド結合が破壊されると、リチウムイオンはスルフィド錯体と共有結合する。ポリスルフィドが個別のスル

フィド錯体に還元する期間中には、薄片状グラファイトシートが電極の活性材料と会合された固定剤として作用するため錯体は液体電解質中に溶解することができない。リチウムイオンがスルフィドと共有結合すると、酸化が始まるまでリチウムは陰極に貯蔵される。

【0020】セルの酸化中に、電圧を有する電流がセルを越えて流れる。この電流がスルフィドとリチウムとの間に存在する共有結合と衝突そしてリチウムイオンおよび固定された薄片状グラファイトシートと結合された明らかなスルフィド錯体を生成する。電流がリチウムイオンを陽極11に向かって逆に泳動させるにつれて、スルフィド錯体が互いに共有結合して電極17の活性材料と会合した元のポリスルフィド化合物を再び生成する。それ故、一連の酸化および還元サイクルにより、ポリスルフィド／グラファイト化合物はリチウムイオンを可逆的に吸引可能となる。

【0021】電解質25は例えば炭酸プロピレン中1M*

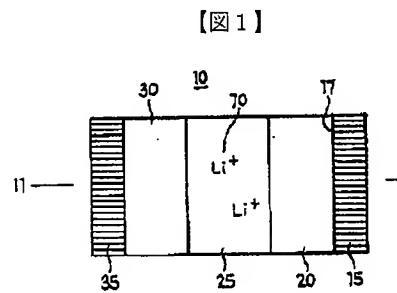
* LiClO₄の如き液体電解質である。電解質25は液体電解質として記載されているが、例えばポリ酸化エチレン-LiClO₄もしくはアクリレートゲルーLiClO₄、またはPAN-ゲルーLiPF₆などの如き重合体電解質も使用が考えられる。以上の記載および図面は単に本発明を説明しそして示すものであり、そして本発明は特許請求の範囲が限定していること以外はそれらに限定されるものでなく、当技術の専門家はこれらの開示から本発明の範囲から逸脱しないような改変を行えるであろう。

【図面の簡単な説明】

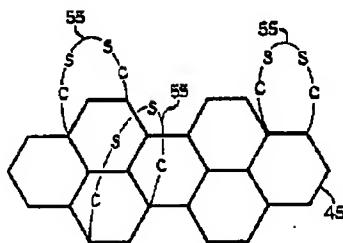
【図1】 図面の図1は本発明の電解セルの図式的表示であり、

【図2】 図面の図2は本発明からの化学化合物の図式的表示であり、そして

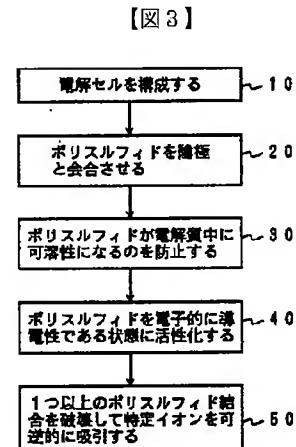
【図3】 図3は本方法のブロック線図である。



【図1】



【図2】



【図3】

【外国語明細書】

1. TITLE OF THE INVENTION

POLY SULEIDE AND CARBON ELECTRODE
MATERIAL AND ASSOCIATED PROCESS

2. CLAIMS

1. A secondary cell comprising:

- a liquid electrolyte;
- a first electrode and a second electrode, wherein one of the first or second electrodes is a cathode;
- means for increasing the reversible capacity of the secondary cell to a reversible capacity greater than or equal to 200 mAh/g, the reversible capacity increasing means including:
 - a poly-sulfide operatively associated with the cathode,
 - means for precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte,
 - means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state, and
 - means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds so as to reversibly attract particular ions in the liquid electrolyte.

2. The electrolytic cell according to Claim 1 wherein the means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state comprises a material associated with the poly-sulfide and the cathode which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte.

3. The electrolytic cell according to Claim 2, wherein the material for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state includes carbon.

4. The electrolytic cell according to Claim 2, wherein the material for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state includes gold.

5. The electrolytic cell according to Claim 1 wherein the means for precluding solubility of the poly-sulfide comprises a material associated with the poly-sulfide and the cathode and which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte.
6. The electrolytic cell according to Claim 1 wherein the means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds comprises particular ions in the liquid electrolyte.
7. The electrolytic cell according to Claim 6, wherein the particular ions comprise lithium ions.
8. The secondary cell according to Claim 1, wherein the reversible capacity increasing means has an equivalent weight less than or equal to 135 g.
9. A secondary cell comprising:
 - a liquid electrolyte;
 - a first electrode and a second electrode, wherein one of the first or second electrodes is a cathode; and
 - means for increasing the reversible capacity of the secondary cell to a reversible capacity greater than or equal to 200 mAh/g, the reversible capacity increasing means including:
 - a poly-sulfide operatively associated with the cathode,
 - means for precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte,
 - means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state.
10. The electrolytic cell according to Claim 9 wherein the means for increasing the reversible capacity further includes means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds so as to reversibly attract particular ions in the liquid electrolyte.

11. The electrolytic cell according to Claim 9 wherein the means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state comprises a material associated with the poly-sulfide and the cathode which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte.

12. The electrolytic cell according to Claim 9 wherein the means for precluding solubility of the poly-sulfide comprises a material attached to the poly-sulfide and operatively associated with the cathode and which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte.

13. The secondary cell according to Claim 9, wherein the reversible capacity increasing means has an equivalent weight less than or equal to 135 g.

14. An electrolytic process for a secondary cell having a first electrode and a second electrode, wherein one of the first and second electrodes is a cathode, and a liquid electrolyte, the electrolytic process comprising the steps of:

- associating a poly-sulfide with the cathode;
- precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte;
- activating the poly-sulfide into an electronically conductive state; and
- breaking one or more of the poly-sulfide bonds to in turn reversibly attract particular ions in the electrolyte.

15. The electrolytic process according to Claim 14 wherein the step of associating the poly-sulfide with the cathode further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode.

16. The electrolytic process according to Claim 14 wherein the step of precluding the poly-sulfide from becoming insoluble in the liquid electrolyte further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode.

17. The electrolytic process according to Claim 14 wherein the step of activating the poly-sulfide into an electronically conductive state further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode, wherein the layer of material is electronically conductive.

18. The electrolytic process according to Claim 14 wherein the step of breaking at least one of the poly-sulfide bonds comprises the step of allowing particular ions associated with the liquid electrolyte to come into contact with the poly-sulfide so as to reduce the poly-sulfide bond.

19. The electrolytic process according to Claim 14 wherein the electrolytic process operates at ambient temperature.

3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates in general to secondary cells and, more particularly, to an electrolytic cell and electrolytic process associated therewith, wherein the cathode active material is comprised of an electronically activated poly-sulfide resulting in an electrolytic cell having a reversible capacity greater than or equal to 200 mAh/g.

2. The Prior Art

Rechargeable or secondary cells have been known in the art for many years. Furthermore, secondary cells constructed with a cathode having an active material containing a poly-sulfide which is capable of reversibly attracting or intercalating metal ions, has likewise been known in the art.

A problem associated with rechargeable batteries is the decreased ability of the cathode, over time, to reversibly attract particular metal ions associated with the positive electrode resulting in an electrolytic cell having a low specific capacity. Sulfur, which is a known positive electrode compound, will, when assembled in a battery using lithium or sodium as the negative electrode, provide a high energy density. Elemental sulfur is, however, highly corrosive and secondary cells incorporating elemental sulfur generally work well only in high temperature batteries. Poly-sulfide compounds, on the other hand, are much less corrosive than elemental sulfur and have previously been prepared and used in ambient temperature settings in conjunction with either a liquid or polymer electrolyte. However, prior art secondary cells utilizing poly-sulfide compounds are ineffective at providing high electronic conductivity because they lack delocalized π orbitals which are necessary. Furthermore, such poly-sulfide compounds are soluble in

liquid electrolytes.

For example, Liu, Meilin, et al., Novel Solid Redox Polymerization Electrodes: All-Solid-State, Thin-Film, Rechargeable Batteries, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 7, July 1991, discloses a cathode active material which contains a poly-sulfide. The cathode active material disclosed in the Liu article exchanges electrons during reduction, which, in turn, frees the cathode material from the cathode itself, resulting in the reduced cathode material being highly soluble in the electrolyte. Although an amount of the material re-anchors at the cathode during oxidation, some amount of the material is irreversibly dissolved. As each successive cell cycle occurs, the amount of material which is irreversibly dissolved increases. Furthermore, such cathode active materials are unable to produce an energy density greater than 200 mAh/g and are not electronically conductive in and of themselves. Therefore, they lack the ability to effectively transfer ions reversibly back and forth between the anode and the cathode.

Because poly-sulfide polymers are poor electronic and ionic conductors, in order to utilize poly-sulfides in an electrolytic cell, it has been found to be useful to have a second compound associated with the poly-sulfide which is electronically conductive. Furthermore, the compound must be insoluble in a liquid or polymer electrolyte so that the reversible capacity of the cell remains substantially consistent during cycle life. In order to achieve a specific capacity greater than 200 mAh/g, the equivalent weight of the poly-sulfide compound should be less than 135 g/mole. Generally, as the equivalent weight of the compound increases, the capacity of the cell decreases. Therefore, prior art compounds, such as those disclosed in the Liu article, have a low energy density because of their high equivalent weights.

It is thus an object of the present invention to provide a high capacity (mAh/g) cathode material having excellent reversibility, good electronic conductivity, and low solubility in a liquid electrolyte.

These and other objects of the present invention will become apparent in light of the present specification, claims, and drawings.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a secondary cell comprising a liquid electrolyte, a first electrode and a second electrode, wherein one of the first or second electrodes is a cathode, and means for increasing the reversible capacity of the secondary cell to a reversible capacity greater than or equal to 200 mAh/g, the reversible capacity increasing means including. The reversible capacity increasing means includes a poly-sulfide operatively associated with the cathode, means for precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte, means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state, and means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds so as to reversibly attract particular ions in the liquid electrolyte.

In a preferred embodiment of the invention, the means for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state comprises a material associated with the poly-sulfide and the cathode which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte.

In one such embodiment, the material for activating the poly-sulfide into an electronically conductive state includes carbon or gold -- although other convention materials are also contemplated for use as would be understood to those having ordinary skill in the art.

In another preferred embodiment of the present invention, the means for precluding solubility of the poly-sulfide comprises a material associated with the poly-sulfide and the cathode and which is electronically conductive and insoluble relative to the liquid electrolyte. In addition, the means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds may comprise particular ions, such as lithium ions, in the liquid electrolyte.

The present invention also contemplates an electrolytic process for a secondary cell having a first electrode and a second electrode, wherein one of the first and second electrodes is a cathode, and a liquid

electrolyte. The electrolytic process comprises the steps of: a) associating a poly-sulfide with the cathode; b) precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte; c) activating the poly-sulfide into an electronically conductive state; and d) breaking one or more of the poly-sulfide bonds to in turn reversibly attract particular ions in the electrolyte.

In a preferred embodiment, the step of associating the poly-sulfide with the cathode further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode.

In another preferred embodiment, the step of precluding the poly-sulfide from becoming insoluble in the liquid electrolyte further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode.

In yet another preferred embodiment, the step of activating the poly-sulfide into an electronically conductive state further comprises the step of attaching the poly-sulfide to a layer of material which is operatively associated with the cathode, wherein the layer of material is electronically conductive.

The present process also contemplates that the step of breaking at least one of the poly-sulfide bonds comprises the step of allowing particular ions associated with the liquid electrolyte to come into contact with the poly-sulfide so as to reduce the poly-sulfide bond. It is also contemplated that electrolytic process operate at ambient temperature.

BEST MODE FOR PRACTICING THE INVENTION

While this invention is susceptible of embodiment in many different forms, there is shown in the drawings and will herein be described in detail, one specific embodiment with the understanding that the present disclosure is to be considered as an exemplification of the principles of the invention and is not intended to limit the invention to the embodiment illustrated.

Electrolytic cell 10, which in a preferred embodiment may comprise a rechargeable lithium battery, is shown in Fig. 1 as including negative electrode side 11, electrolyte 25, and positive electrode side 12. The negative electrode side 11 (generally referred to as the anode) includes current collector 35, typically constructed of nickel, iron, stainless steel, and/or copper foil, and a body of negative electrode active material 30. In a preferred embodiment, negative electrode active material 30 is constructed of compounds or alloys of lithium.

Positive electrode side 12 (generally referred to as the cathode) includes current collector 15, typically constructed of aluminum, nickel, iron, and/or stainless steel, cathode surface 17, and a body of positive electrode active material 20. Positive electrode active material 20 is usually different than the negative electrode active material 30. Furthermore, positive electrode active material 20 comprises means for increasing the reversible capacity of the secondary cell greater than or equal to 200 mAh/g. Positive electrode active material 20 is constructed of a poly-sulfide 55 (Fig. 2) operatively associated with electronic activating means 45. In a preferred embodiment of the present invention, electronic activating means 45 includes carbon, such as exfoliated graphite sheets, although it is contemplated that other materials which will activate poly-sulfide 55 into an electronically conductive state, such as gold and other carbon containing compounds, also be used. Indeed, such an electronic activating means (i.e. exfoliated graphite) provides the requisite electronic conductivity because of

delocalized π orbitals throughout its structure. As can be seen, poly-sulfide 55 (Fig. 2) is covalently bonded to the exfoliated graphite 45 to, in turn, provide a compound that has a high electronic conductivity.

Generally, the formula of the poly-sulfide compound is in the form of:



where, the R group is, in a preferred embodiment, exfoliated graphite sheets having delocalized π orbitals, and the S group is a sulfide. The content of the poly-sulfide in the compound should be sufficient to provide a reversible capacity greater than or equal to 200 mAh/g. It will be understood by those with ordinary skill in the art that in order to achieve a reversible capacity of greater than or equal to 200 mAh/g, the equivalent weight of the compound should be less than or equal to 135 g/mole.

The means for precluding the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte is also the compound which is attached to the poly-sulfide. However, in order to maintain the insolubility of the poly-sulfide compound, the means for precluding solubility (exfoliated graphite) must be attached or anchored to the cathode. Attachment is necessary to keep the poly-sulfide from becoming soluble in the electrolyte and to prevent the poly-sulfide compound from migrating across the electrolyte to the anode.

The means for breaking one or more of the poly-sulfide bonds is, in a preferred embodiment, the particular ions associated with the anode which migrate through the cell during discharge (i.e., lithium ions). As the lithium ions migrate toward the cathode, they interfere with and break poly-sulfide bonds. Once a poly-sulfide bond has been broken, lithium reversibly bonds with the generated sulfide complex. Accordingly, the lithium ions first reduce the poly-sulfide into two distinct sulfide complexes, and then covalently bond with the sulfide complex to form lithium sulfide attached to the exfoliated graphite sheet.

In operation, the electrolytic process takes place within an electrolytic cell 10 (Fig. 1) having an anode 11; a cathode 12 and a liquid electrolyte 25. First, a poly-sulfide, including one or more sulfur to sulfur bonds, is associated with the graphite 45, which is included in the active material 20 of the electrode. Such association will result in the poly-sulfide being effectively precluded from becoming soluble in electrolyte 25. Indeed, such insolubility exists due to the poly-sulfide being covalently bonded to a material, such as an exfoliated sheet of graphite, which is associated with the graphite 45, which is included in the active material 20 of the electrode. Also, because the exfoliated graphite sheet is electronically conductive, it "activates" the poly-sulfide into an electronically conductive state.

Once the poly-sulfide has been 1) associated with the cathode surface 17; 2) precluded from becoming soluble in the electrolyte 25; and 3) has been activated into an electronically conductive state, electrolytic cell 10 will be ready for operation. During reduction of electrolytic cell 10 (Fig. 3), ions 70 associated with the particular metal anode 11 (generally lithium) migrate toward cathode 12. As the lithium ions get closer to the cathode, they begin to assert an attraction to the individual sulfur atoms in the sulfide complex. Once the lithium ions reach the cathode and are in close proximity with the poly-sulfide compound, the attraction the lithium ions assert is strong enough to break the poly-sulfide bond into two distinct sulfide complexes; wherein, each of the sulfide complexes are still attached to the exfoliated graphite sheet. Once the poly-sulfide bond is broken, a lithium ion covalently bonds with a sulfide complex. During the period that the poly-sulfide is reduced to an individual sulfide complex, the complex is unable to dissolve in the liquid electrolyte because of the exfoliated graphite sheet acting as an anchor associated with the active material of the electrode. Once the lithium ion has covalently bonded with the sulfide, the lithium is stored at the cathode until oxidation is initiated.

During the oxidation of the cell, a current having a voltage is

passed across the cell. This current interferes with the covalent bond existing between the sulfide and the lithium to produce lithium ions and distinct sulfide complexes attached to the anchored exfoliated graphite sheet. As the current causes the lithium ions to migrate back towards anode 11, the sulfide complexes covalently bond with one another to reform the original poly-sulfide compound associated with the active material of the electrode 17. Thus, through a series of oxidation and reduction cycles, the poly-sulfide/graphite compound is able to reversibly attract the lithium ions.

Electrolyte 25 is a liquid electrolyte such as 1M LiClO₄ in propylene carbonate. Although electrolyte 25 is described as a liquid electrolyte, it will be understood that a polymer electrolyte, such as polyethylene oxide - LiClO₄, or acrylate-gel-LiClO₄, or PAN-gel-LiPF₆, among others, are also contemplated for use.

The foregoing description and drawings merely explain and illustrate the invention and the invention is not limited thereto except insofar as the appended claims are so limited, as those skilled in the art who have the disclosure before them will be able to make modifications and variations therein without departing from the scope of the invention.

4. DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 of the Drawings is a schematic representation of an electrolytic cell of the present invention;

Fig. 2 of the drawings is a schematic representation of a chemical compound from the present invention; and

Fig. 3 is a block diagram of the present process.

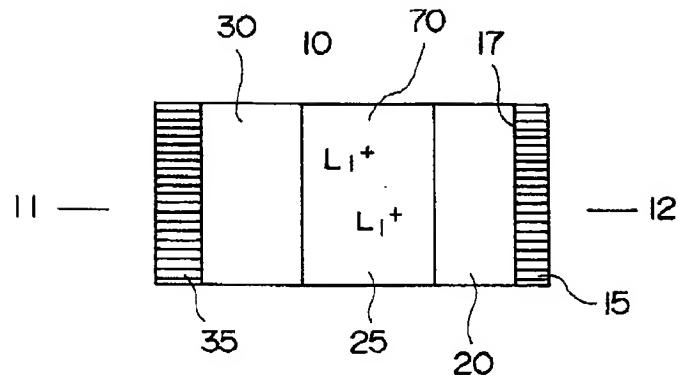


Fig. 1

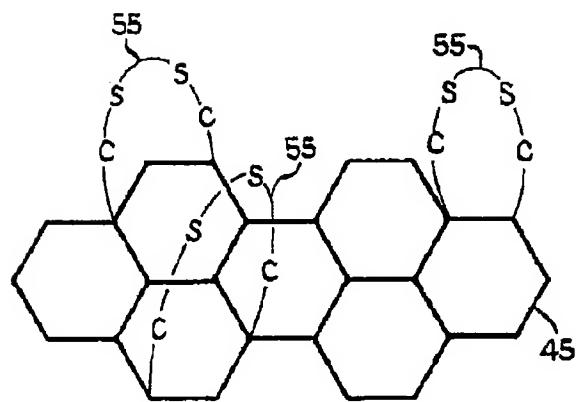


Fig. 2

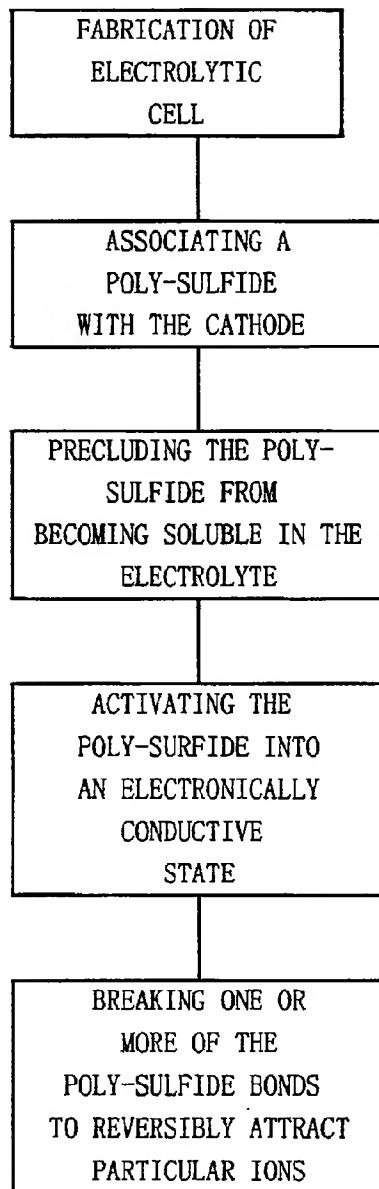


Fig. 3

1. ABSTRACT

An electrolytic cell, such as a rechargeable lithium battery, having a poly-sulfide compound attached to the cathode provides a reversible cell capacity of at least 200 mAh/g. Fabrication of an electrolytic cell containing a poly-sulfide compound which is electronically conductive and insoluble in a liquid electrolyte.

2. REPRESENTATIVE DRAWING

no